Chapitre IV

POTENTIEL CHIMIQUE D'UN CONSTITUANT PHYSICO-CHIMIQUE

exosup.com

Si le système est en évolution avec variation de la quantité de matière :

Soit J = G (enthalpie libre) : G = G (P, T, n)

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T} dn$$

$$\boxed{dG = -S.dT + V.dP + \mu.dn}$$

Avec : $$\boxed{\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} \quad \text{et} \quad \mu = G_m}$$

μ: est le potentiel chimique d'un corps

1. POTENTIEL CHIMIQUE D'UN CORPS PUR

1.1. Définition et expression du potentiel chimique

Le potentiel chimique **μ*** d'un corps pur (constituant physicochimique unique du système étudié) est défini comme la dérivée partielle de la fonction enthalpie libre **G*** de ce corps pur, relativement à la quantité de matière de celui-ci.

✓L'enthalpie libre **G*** est une fonction de température, pression et nombre de moles, **G* = f(T, P, n)**):

$$\mu^* = \left(\frac{\partial G^*(T,p,n)}{\partial n}\right) \quad \text{noté aussi :} \quad \left(\frac{\partial G^*}{\partial n}\right)_{T,p}$$

Expressions des différentielles :

a/ Cas de l'enthalpie libre G :

- ***L'enthalpie libre est exprimé avec les variables (T, P, n)***

Pour n moles de corps pur, la variation d'enthalpie libre :

$$dG^* = \left(\frac{\partial G^*}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G^*}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G^*}{\partial n}\right)_{P,T} dn$$

et : $$dG^* = -S^*.dT + V^*.dP + \mu^*.dn$$

$$\left(\frac{dG^*}{dT}\right)_{P,n} = -S^* \qquad \left(\frac{dG^*}{dP}\right)_{T,n} = V^* \qquad \mu^* = \left(\frac{\partial G^*}{\partial n}\right)_{T,P}$$

exosup.com page facebook

b/ Cas de l'énergie libre F :

$$dF^* = -S^*.dT - P.dV^* + \mu^*.dn$$

✓ *L'énergie libre est exprimée avec les variables (T, V, n)*

$$\left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_{V,n} = -S^*$$

$$\left(\frac{\partial F^*}{\partial V}\right)_{T,n} = -T^*$$

$$\left(\frac{\partial F^*}{\partial n}\right)_{V,T} = \mu^*$$

exosup.com

c/ Cas de l'enthalpie H:

$$dH^* = T.dS^* - V^*.dP + \mu^*.dn$$

L'enthalpie est exprimé avec les variables (S, P, n), dans ce cas :

$$\mu^* = \left(\frac{\partial H^*}{\partial n}\right)_{S^*,P}$$

d/ Cas de l'énergie interne U :

$$dU^* = T.dS^* - P.dV^* + \mu^*.dn$$

L'énergie interne est exprimée avec les variables (S, V, n), dans ce cas :

$$\mu^* = \left(\frac{\partial U^*}{\partial n}\right)_{S^*,V^*}$$

exosup.com page facebook

1.2/ Variations du potentiel chimique pour un corps pur:

a/ Variation avec la température

Pour caractériser la variation du potentiel chimique avec la température , il faut étudier la dérivée partielle de celui-ci par rapport à la température :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial G^*}{\partial n}\right)_{T,p}\right]\right)_p$$

Le théorème de Schwartz relatif à l'interversion des ordres de dérivation permet d'obtenir l'expression de cette dérivée :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial n}\left[\left(\frac{\partial G^*}{\partial T}\right)_p\right]\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial S^*}{\partial n}\right)_{p,T}$$

Cette dernière grandeur n'est autre que l'entropie molaire $S_m^*(T,p)$ du corps pur (l'entropie du corps pur est une grandeur extensive). La dérivée du potentiel chimique par rapport à la température est donc donnée par la relation :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_p = -S_m^*(T,p) \Rightarrow \boxed{\Delta\mu^* = -\int S_m^*(T,P).dT}$$

b/ Variation avec la pression

Pour étudier la variation du potentiel chimique d'un constituant avec la pression, il faut déterminer l'expression de la dérivée partielle correspondante, à température et composition fixées :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p}\left[\left(\frac{\partial G^*}{\partial n}\right)_{T,p}\right]\right)_T$$

En utilisant le théorème de Schwartz on obtient les expressions suivantes :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial n}\left[\left(\frac{\partial G^*}{\partial p}\right)_T\right]\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial V^*}{\partial n}\right)_{p,T} = V_m^*$$

L'intégration ➡ $\Delta\mu^* = \int V_m^* . dP$

a/Cas d'un gaz parfait : (PV= nRT)

Expression de μ : $\mu = G/n = (H - TS)/n$

$$or : H = H_0 + n\int_{T_0}^{T} C_p dT$$

$$et \quad S = S_0 + n\int_{T_0}^{T} c_p \frac{dT}{T} - nR \ln \frac{P}{P_0}$$

$$\mu = \underbrace{\frac{H_0 - TS_0}{n} + \int_{T_0}^{T} C_p dT - T\int_{T_0}^{T} C_p \frac{dT}{T}}_{dépend\,de\,T} + \underbrace{RT \ln \frac{P}{P_0}}_{dépend\,de\,P}$$

Donc :

$$\boxed{\mu(T,P) = \mu(T,P_0) + RT \ln \frac{P}{P_0}}$$

exosup.com page facebook

Potentiel chimique standard :

Condition standard : $P^0 = 10^5 Pa = 1bar$

$\mu(T, P^0) = \mu^0(T)$: potentiel chimique standard

Ainsi : $$\boxed{\mu(T,P) = \mu^\circ(T) + RT\ln\frac{P}{P^\circ}}$$

Pour tout corps pur :

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = v_m \quad \text{Donc} \quad \frac{RT}{P} = v_m = \frac{V}{n}$$

b/ Cas d'un liquide ou solide

Potentiel standard :

$$\boxed{\mu(T,P) = \mu(T,P^0) + \int_{P^0}^{P} \frac{\partial \mu}{\partial P} dP = \mu^0(T) + \int_{P^0}^{P} v_m dP}$$

c/ Cas d'un solide ou liquide incompressible

On a alors v_m = constante donc :

$$\boxed{\mu(T,P) = \mu^0(T) + v_m(P - P^0)}$$

exosup.com page facebook

Potentiel chimique des constituants d'une phase idéale

1/ Mélange idéal de gaz parfaits

A/ Définition

➢ Mélange idéal de gaz parfaits est un gaz pour lequel :

$$\boldsymbol{\mu_i = \mu_i^0(T) + RT\ln\frac{P}{P^0} + RT\ln x_i}$$

➢ Si xi = 1 , on a :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT\ln\frac{P}{P^0}$$

•qui est le potentiel chimique pour un gaz parfait.

On pose $P_i = x_i P$ (Loi de Dalton)

Ainsi :

$$\boldsymbol{\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT\ln\frac{P_i}{P_i^\circ}}$$

2/ Mélange solides ou liquides idéaux

a/Définition

C'est un mélange pour lequel :

$$\mu_i = \mu_i^*(T,P) + RT \ln x_i$$

b/Potentiel chimique standard

$$\mu_i = \underbrace{\mu_i^*(T,P^0)}_{\mu_i^0(T)} + \underbrace{\int_{P^0}^{P} \frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} dP}_{\text{correction de pression}} + \underbrace{RT.\ln x_i}_{\text{correction de concentration}}$$

c/ Solutions idéales

1/ **Définition :**

Une solution idéale est un mélange pour lequel un des constituants **(solvant)** est en très grand excès par rapport aux autres **(solutés).**
En général, on note 1 pour le solvant, et 2,…,*p* pour les solutés.

On a : $\mathbf{x_1 > x_i, i = 2,...,p}$

Le potentiel chimique pour cette solution est :

- $\mu_1 = \mu_1^*(T,P) + RT \ln x_1$
- $\mu_i = \underbrace{\mu_i^0(T,P)}_{} + RT \ln \frac{c_i}{c_0}$

2/ **Potentiel chimique standard**

On définit : $\mu_1^0(T) = \mu_1^*(T,P^0)$

Ainsi, $\mu_1 = \mu_1^*(T,P^\circ) + \int_{P^\circ}^{P} \frac{\partial \mu_1^*}{\partial P} dP + RT \ln x_1$

exosup.com page facebook

Expressions du potentiel chimique

- Pour le cas de mélange gazeux :

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^{\circ}}$$

- Pour le cas d'un mélange de phases condensées :

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T) + \underbrace{\int_{P^{\circ}}^{P} \frac{\partial \mu_i^{*}}{\partial P} dP}_{\approx 0} + RT \ln x_i$$

- Pour le cas de solvant :

$$\mu_1 = \mu_1^{\circ}(T) + \underbrace{\int_{P^{\circ}}^{P} \frac{\partial \mu_1^{*}}{\partial P} dP}_{\approx 0} + \underbrace{RT \ln x_1}_{\approx 0}$$

exosup.com page facebook

- Pour le cas de soluté :

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T) + \underbrace{\int_{P^{\circ}}^{P} \frac{\partial \mu_1^{*}}{\partial P} dP}_{\approx 0} + RT \ln \frac{c_i}{c^{\circ}}$$

- Pour le cas (solide/liquide pur) :

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T) + \underbrace{\int_{P^{\circ}}^{P} v_m dP}_{\approx 0}$$

Cas d'un composé dans une solution liquide

L'activité a_i s'exprime sous la forme :

$$\mathbf{a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C°}}$$

où γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce *i*, Ci sa concentration dans la solution, exprimée en mol·L^{-1}. Le terme C° (concentration de référence), est égal, par convention, à 1 mol·L^{-1}. On a alors :

$$\mu_i(T,p) = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln\left(\gamma_i \cdot \frac{C_i}{C^0}\right)$$

Cas d'un composé dans un mélange gazeux

L'activité s'exprime sous la forme :

$$a_i = \gamma_i \cdot \frac{p_i}{p^0} = \gamma_i \cdot x_i \cdot \frac{p_{tot}}{p^0} = \frac{f_i}{p^0}$$

Où :

- γ_i : le coefficient d'activité ($0<\gamma i<1$, sans dimension) de l'espèce *i* ;
- x_i : la fraction molaire du composé dans le mélange gazeux ;
- p_i : la pression partielle du gaz *i* ;
- P : la pression totale du mélange.

La quantité $\mathbf{f_i = \gamma_i . p_i}$ a la dimension d'une pression , nommée **fugacité**.

- p° : la pression standard. Par convention, elle est égale à 1 bar.

On a alors :

$$\mu_i(T,p) = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln\left(\gamma_i \cdot x_i \cdot \frac{p_{tot}}{p^0}\right) = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{f_i}{p^0}\right)$$

Remarque :

Pour un gaz parfait, le coefficient d'activité γ est égal à 1.

exosup.com page facebook

Phase condensée pure

Dans le cas de phases condensées pures, solides ou liquides, l'activité ai est égale à 1 par convention.

Solution solide

Il s'agit d'une solution homogène entre plusieurs corps dans l'état solide.

L'activité de l'espèce i en solution solide, a pour expression :

$$a_i = \gamma_i . x_i$$

où x_i est la Fraction molaire de ce composé.

Approximations usuelles

On peut simplifier les relations ci-dessus en considérant que :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

Où a_i est l'activité :

$$a_i = \begin{cases} P_i / P^0 \Rightarrow & \text{mélange gazeux} \\ x_i \Rightarrow & \text{mélange de phases condensées} \\ 1 \Rightarrow & \text{solvant/ liquide, solide pur} \\ c_i / c^0 \Rightarrow & \text{soluté} \end{cases}$$

exosup.com

La seconde relation de Gibbs-Helmholtz pour un corps pur :

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\mu^*}{T}\right]\right)_p = -\frac{H_m^*}{T^2}$$

à démontrer ?

1.3/ Relation du Gibbs-Duhem

➢La dérivé de l'expression de l'enthalpie : $\mathbf{G = \sum_{j,\alpha} n_j^{\alpha} . \mu_j^{\alpha}}$

$$\mathbf{dG = \sum_{j,\alpha} n_j^{\alpha} . d\mu_j^{\alpha} + \sum_{j,\alpha} \mu_j^{\alpha} . dn_j^{\alpha}}$$

➢Par identification avec l'expression de la différentielle de *G* nous obtenons la relation :

$$\mathbf{-S.dT + V.dP = \sum_{j,\alpha} n_j^{\alpha} . d\mu_j^{\alpha}}$$

À température et pression fixées, cette relation se simplifie en:

$$\mathbf{\sum_{j,\alpha} n_j^{\alpha} . d\mu_j^{\alpha} = 0}$$

Relation de Gibbs-Duhem

➢Cette relation est utilisée dans le cas d'un système binaire pour exprimer le potentiel chimique d'un constituant en fonction des paramètres de composition, connaissant l'expression du potentiel chimique de l'autre constituant.

exosup.com page facebook

Fin

CHAPITRE *V*

Idéalité et l'écart à l'idéalité

exosup.com page facebook

Idéalité et l'écart à l'idéalité

Introduction

On admet que les phases vapeur sont des gaz parfaits .

Pour pouvoir représenter les équilibres liquide-vapeur, il faut calculer les potentiels chimiques ou les fugacités en phase liquide.

Or, les molécules constitutives d'un liquide sont proches les unes des autres, on ne peut pas donc négliger :

- ni leurs dimensions propres par rapport à la distance moyenne entre molécules,
- ni les interactions à distance entre molécules.

Nous commencerons par définir le concept de « mélange idéal", pour ensuite étudier les "écarts à l'idéalité" des solutions réelles.

exosup.com page facebook

Notion de mélange idéal :

•Un mélange idéal se comporte comme un mélange de gaz parfaits.

▪Par définition, une solution est dite idéale lorsque l'activité de chacun de ses constituants est égale aux fractions molaires sous conditions de température et de pression ou encore lorsque les coefficients d'activité γ_i sont égaux à l'unité quelles que soient les conditions de pression, de température et de composition.

$a_i = x_i \gamma_i$ avec $\gamma_i = 1$ (idéalité)

L'expression du potentiel chimique pour un mélange idéal est de la forme :

$$\mu_i (T, P, x_i) = \mu_i^*(T,P) + RT \ln x_i$$

exosup.com page facebook

Définition d'une solution liquide idéale :

Pour une solution liquide on définit la fugacité $\mathbf{f_i = \gamma_i . P_i}$

Une solution liquide est dite idéale si la fugacité est la pression qu'aurait le corps pur i à l'état de gaz parfait dans les mêmes conditions de température et de pression.

I/ Grandeur de mélange :

On a défini une **Grandeur de mélange $\Delta_{mél}J$** (voir Chap III) comme la différence entre la valeur de la grandeur J dans le mélange et la somme des grandeurs correspondantes pour les constituants purs donc tout simplement comme l'écart lié au mélange :

$$\Delta_{mél}J = \sum_i n_i\left(\overline{J}_i - J^*_{i,m}\right) = \sum_i n_i.\Delta_{mél}J_i$$

$$\Delta_{mél}J_{mol} = \sum_i x_i\left(\overline{J}_i - J^*_{i,m}\right) = \sum_i x_i.\Delta_{mél}J_i$$

- Dans le cas de l'enthalpie libre :

$$\Delta_{mél}G = \sum_i x_i(\overline{G}_i - G^*_i) = \sum_i x_i(\mu_i - \mu^*_i)$$

$$\mu_i - \mu^*_i = RT\ln a_i \quad \text{avec } a_i = \gamma_i.x_i$$

Or ; $\Delta_{mél}G = \Sigma\ x_iRT.\ln(x_i) + \Sigma\ x_iRT.\ln(\gamma_i)$

exosup.com page facebook

Exemple : à T et P fixées, on mélange 1 mol de A et 4 mol de B :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT.\ln(x_i) + RT.\ln(\gamma_i)$$

$$\mu_i^* = \mu_i^\circ$$

$$\Delta_{mél}G = \frac{1.(\mu_A - \mu_A^*) + 4.(\mu_B - \mu_B^*)}{5}$$

$$= O,2.RT.\ln(x_A\gamma_A) + 0,8.RT.\ln(x_B\gamma_B)$$

$$= 0,2RTLnx_A + 0,8RTLnx_B + 0,2RTLn\gamma_A + 0,8RTLn\gamma_B$$

ΔG^{ideal} — Ecart à l'idéalité

$$\Delta G^{ideal} = x_iRT.\ln(x_i) < 0 \text{ puisque } x_i < 1$$

Si $\sum x_iRT.\ln(\gamma_i) > 0$ et $> \Delta G^{ideal}$ alors $\Delta_{mél}G > 0$ ⟹ il n'y aura pas de mélange.

2/ Autres grandeurs thermodynamiques

Cas de l'enthalpie :

$$G = H - TS \quad \text{et} \quad \Delta_{mél}G = \Delta_{mél}H - T\Delta_{mél}S$$

$$\frac{\partial\left(\frac{\Delta_{mél}G}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{\Delta_{mél}H}{T^2}$$

$$\frac{\partial\left(\frac{\Delta_{mél}G}{T}\right)}{\partial T} = \sum_i x_i R \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}$$

$$-\frac{\Delta_{mél}H}{T^2} = \sum_i x_i R \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}$$

$$\Delta_{mél}H = -T^2 \sum_i x_i R \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}$$

Pour solution idéale :

$\Delta_{mél}H = 0$ Puisque γ_i est indépendant de T

exosup.com page facebook

Cas de l'entropie :

$$\Delta_{mél}S = -\frac{\partial(\Delta_{mél}G)}{\partial T} = -\frac{\partial\left[\sum_i x_i RT.\ln(x_i) + \sum_i x_i RT.\ln(\gamma_i)\right]}{\partial T}$$

$$= -\sum_i x_i R\ln(x_i) - \sum_i x_i R\ln(\gamma_i) - \sum_I x_i RT\left(\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial T}\right)$$

(x_i est indépendante de T)

Cas de volume :

$$\Delta_{mél}V = \sum_i x_i RT\left[\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial P}\right]$$

✓Pour un mélange binaire formant une solution idéale :

$$\Delta_{mél}G = n_A RT \text{ Ln } x_A + n_B RT \text{ Ln } x_B$$

$$\left(\frac{\delta(\Delta_{mél}G)}{\delta P}\right)_T = \Delta_{mél}V = 0$$ ⇒ Le mélange de deux constituants formant une solution idéale se fait sans changement de volume.

Puisque x_i est indépendante de P à T constante

- $U = H - PV \Rightarrow \Delta_{mél}U = \Delta_{mél}H - P\Delta_{mél}V$ (à l'idéalité $\Delta_{mél}U=0$)
 - $F = U - TS \Rightarrow \Delta_{mél}F = \Delta_{mél}U - T\Delta_{mél}S$

Exercice :

À 300 K un liquide (A) a une pression de vapeur de 280,0 mm de Hg et celle d'un liquide B est de 170 mm de Hg.

On prépare une solution équimoléculaire de ces deux liquides et la pression de vapeur de ce mélange est de 380 mm de Hg. La fraction molaire de A dans cette phase vapeur est de 0,60. En supposant que ce mélange se comporte comme un système idéal, calculez :

- les activités de A et de B dans la solution,
- les coefficients d'activités de A et de B dans la solution,
- l'énergie libre de mélange de la solution,
- l'énergie libre de mélange si la solution était idéale.

Réponses : $a_i = P_i/Pi° = x_i.P/P°_i$, $\gamma_i = a_i/x_i$

$\Delta_{mél} G = -798$ J et $\Delta_{mél} G_{idéal} = -3\,456$ J pour le mélange idéal.

exosup.com page facebook

Grandeur d'excès

Une grandeur de mélange d'excès représente la différence entre les grandeurs de mélange pour les solutions non idéales (réelles) et les solutions idéales. Elle représente donc l'écart entre les propriétés extensives de ces deux mélanges.

Notation: $\Delta_{mél}J^{E}$ **ou** $\Delta_{mél}J^{ex}$

$$\Delta_{mél}J^{E} = \Delta_{mél}J^{réel} - \Delta_{mél}J^{idéal}$$

On sait que pour un mélange binaire :

$$\Delta_{mél}G = x_A RT\ln(x_A) + x_B RT\ln(x_B) + x_A RT\ln(\gamma_A) + x_B RT\ln(\gamma_B)$$

D'où :

$$\Delta_{mél}G^{E} = RT[x_A \ln(\gamma_A) + x_B \ln(\gamma_B)]$$

De la même façon on montre que :

$$\Delta_{mél}S^{E} = -\frac{\partial\left(\Delta_{mél}G^{E}\right)}{\partial T}$$

Pour le cas d'un binaire :

$$\Delta_{mél}S^{E} = -x_A R Ln\gamma_A - x_B R Ln\gamma_B$$

$$-x_A RT\frac{\partial Ln\gamma A}{\partial T} - x_B RT\frac{\partial Ln\gamma B}{\partial T}$$

On montre que :

$$\Rightarrow \Delta_{mél}H^{E} = \Delta_{mél}G^{E} + T\Delta_{mél}S^{E}$$

$$\Rightarrow \Delta_{mél}V^{E} = \frac{\partial\left(\Delta_{mél}G^{E}\right)}{\partial P}$$

exosup.com

Chapitre VI

Propriétés des solutions et Application

Introduction :

On considère un mélange binaire constitué de deux corps purs A et B.

- A et B dans le cas général existent simultanément dans les phases liquide et vapeur.

x_i : la composition (fraction molaire) en phase liquide

y_i : la composition (fraction molaire) en phase vapeur

- B est pris par hypothèse comme étant le composé le plus volatil

I/ Phase liquide:

- le mélange étant supposé idéal, la solution est alors une solution idéale.
- Dans une solution idéale la miscibilité est totale
- Une solution idéale suit la loi de Raoult.

I.1/ Loi de Raoult :

A une température T fixée, la loi de Raoult :

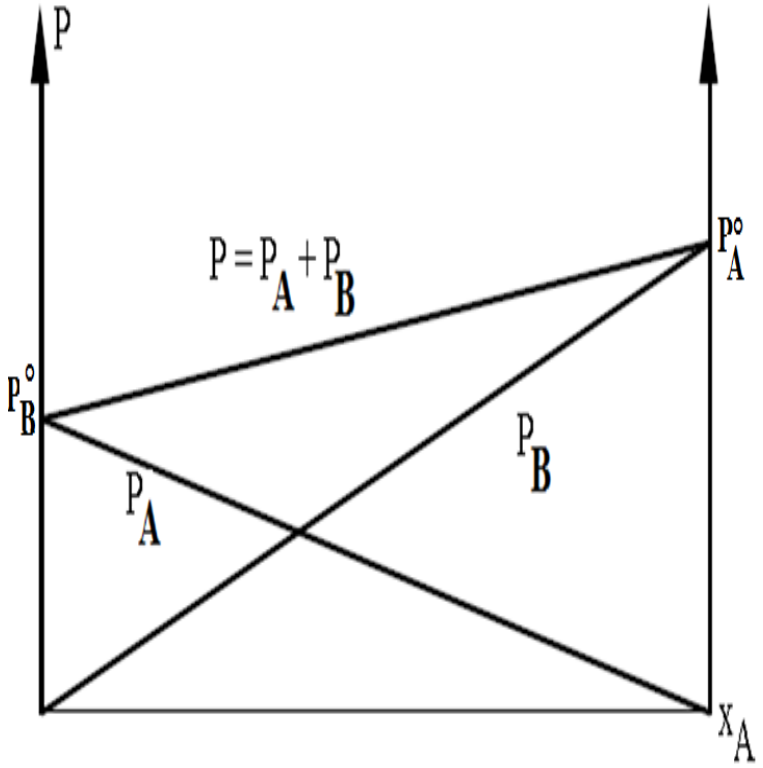
$$P_A = x_A \cdot P°_A \text{ et } P_B = x_B \cdot P°_B$$

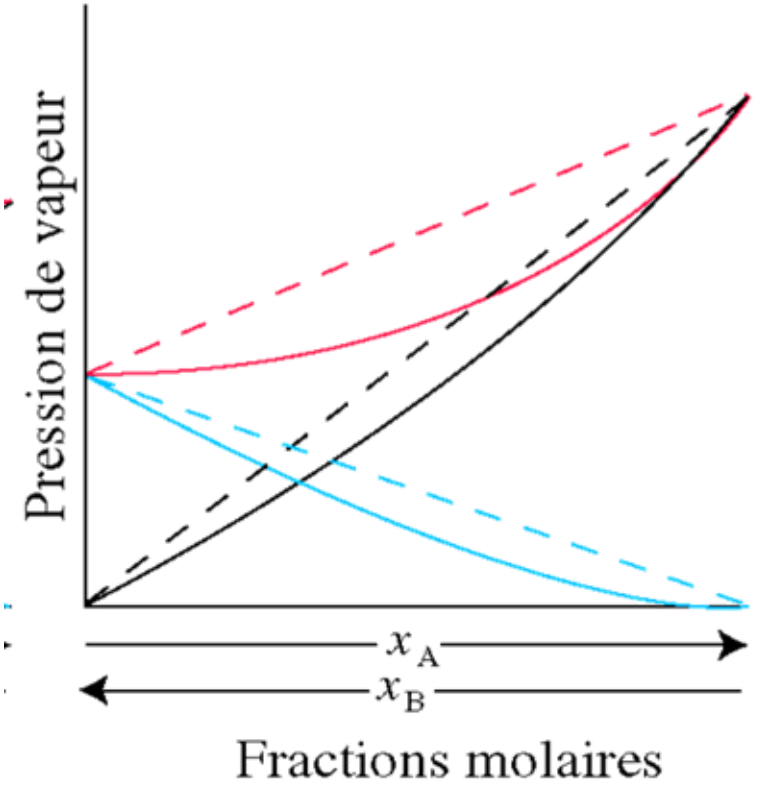
- $P°_i$= pression de vapeur du constituant i pur.

La loi de Raoult permet de faire le lien entre les compositions de la phase liquide et de la phase vapeur.

On trouve expérimentalement que la pression partielle de vapeur P_B *du soluté B, par exemple* de l'éthanol dilué dans l'eau, est en fait proportionnelle à sa fraction molaire x_B.

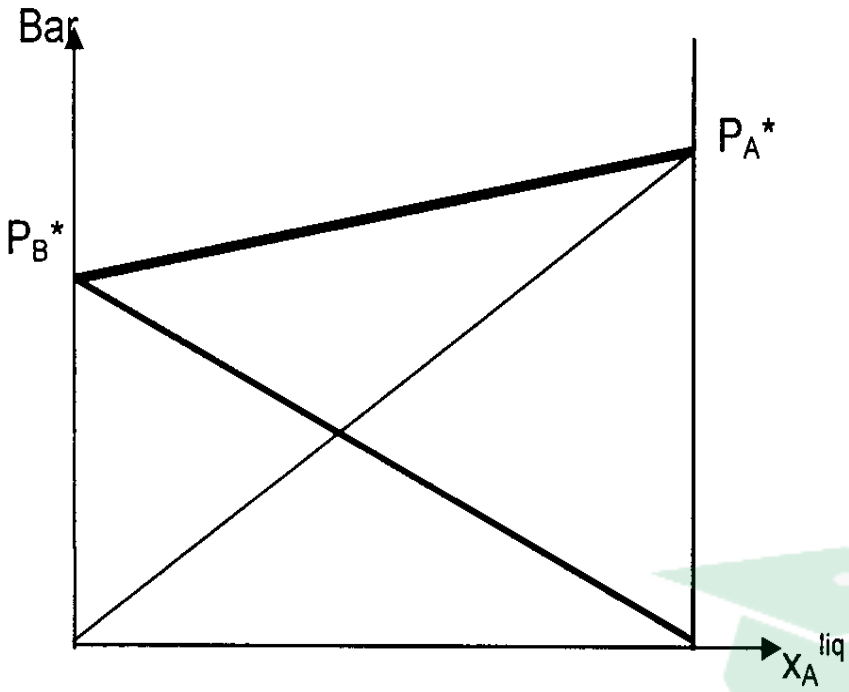
Allure de la courbe

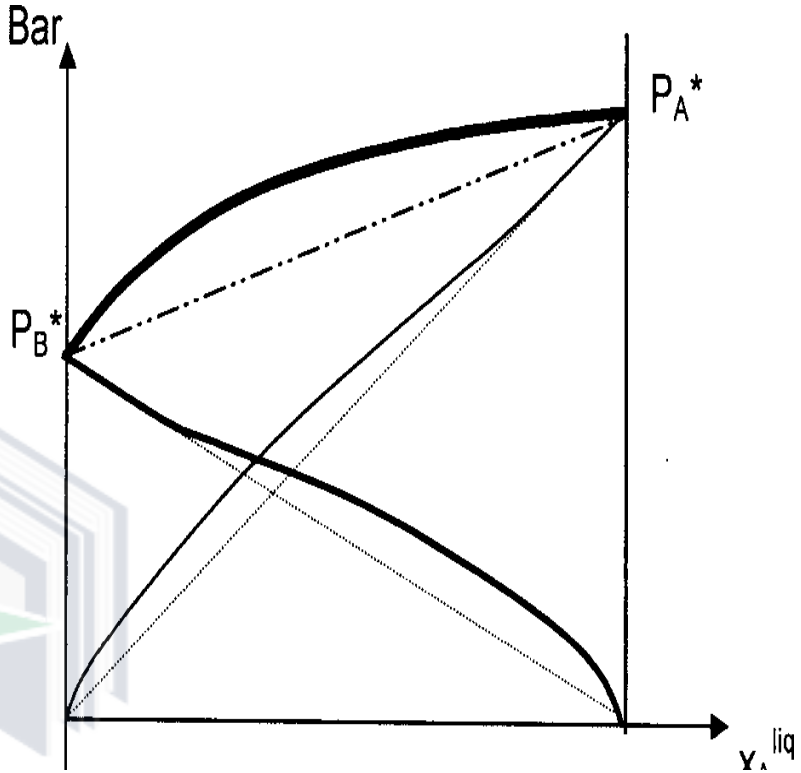




Les variations de P_A , P_B et P_{totale} sont donc représentées par des droites dans un diagramme dit diagramme isotherme. x_A représente la fraction molaire de A **dans le liquide.**

exosup.com page facebook





exosup.com

✓<u>Linéaire</u> ⇔loi de Raoult vérifiée ⇔ $\mathbf{P_A = P_A^\circ \cdot x_A}$ ⇔ Mélange idéal

✓<u>Non linéaire</u> donc non idéal ou réel

▪La loi de Raoult n'est **approximativement** vérifiée que pour les solutions très concentrées en A , cad quand A est un solvant .

On peut **assimiler** la partie de la courbe relative aux solutions très diluées en A à sa tangente :

la pente = la constante de Henry K_H : $\mathbf{P_A = K_H \cdot x_A}$

exosup.com page facebook

II/Phase vapeur : On applique la loi de Dalton : $P = P_A + P_B$

et les relations qui en découlent , $y_A = P_A/P$ et $y_B = P_B/P$

Pour les deux phases on a : $x_A + x_B = 1$ et $y_A + y_B = 1$

En combinant les lois de Dalton et de Raoult, on peut écrire:

$$y_A = x_A . P°_A/P \quad \text{et} \quad y_B = x_B . P°_B/P$$

Exemple : Une solution de deux liquides volatiles, A et B, suit la loi de RAOULT. À une certaine température, la pression en équilibre au-dessus de la solution est de 400 mm de Hg, la fraction molaire de A est de 0,45 dans la phase vapeur et de 0,65 dans la phase liquide. Quelles sont les pressions de vapeur saturante de chacun de ces deux liquides ?

Rép : $P°_B = P. y_B / x_B = P^\circ_B = 629$ mm de Hg

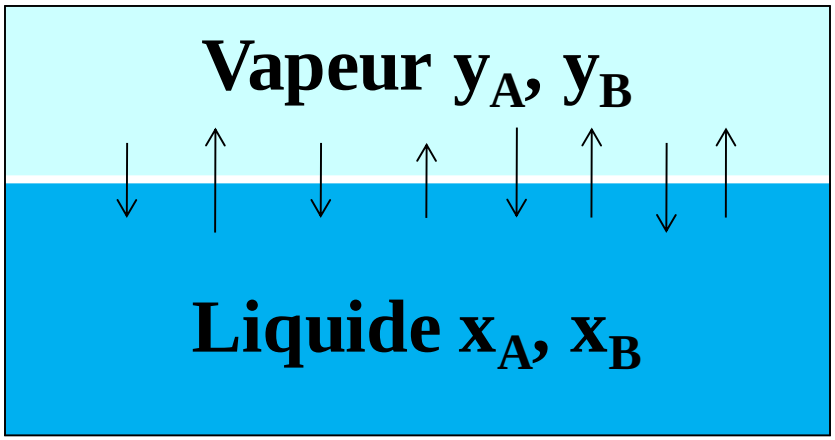
$P^\circ_A = P. y_A / x_A = 277$ mm de Hg.

Equilibre entre deux phases

Caractérisation expérimentale : Loi de Raoult

On considère un mélange homogène liquide de deux constituants A et B en équilibre avec leurs vapeurs.

Puisqu'il y a équilibre, alors : $\mu_i^L = \mu_i^V$



$$\mu_i^V = \mu_i^{\circ V} + RT \ln(P_i/P^\circ)$$

$$\mu_i^L = \mu_i^{L*} + RT \ln x_i$$

Lorsque le constituant i est pur, $x_i = 1$ et $P_i = P^s$ = pression saturante du corps pur d'où :

$$\mu_i^{L*} = \mu_i^{\circ V} + RT\ln(P^s/P^\circ)$$

et finalement :

$$\boxed{P_i = x_i . P^s}$$

Cette expression est appelée loi de Raoult et constitue un critère expérimental d'idéalité. On peut étudier expérimentalement la relation entre pression et composition de la solution, l'idéalité se traduisant par une relation linéaire.

Enoncé de la loi d'Henry:

Quand un gaz A est mis en présence d'un liquide, il se produit un phénomène de dissolution.

« A T constante, la quantité de gaz dissout dans le liquide (x_A) est proportionnelle à la pression P_A exercée par ce gaz sur ce liquide ».

La loi de Henry établit à l'équilibre entre les deux phases (L $\rightleftharpoons$ V) formant un mélange homogène s'écrit : $\mathbf{P_A = K_H \cdot x_A}$

Avec $\mathbf{K_H}$: Constante d'Henry du gaz

Démonstration : à l'équilibre : $\mu_A^L = \mu_A^V$

$$\mu_A^{*L} + RT \ln x_A = \mu_A^{\circ V} + RT \ln(P_A/P^\circ)$$

$$\mathbf{Ln\frac{P_A}{P^\circ.x_A} = \frac{\mu^{*L}_A - \mu^{\circ V}_A}{RT} = constante\ à\ T\ donnée}$$

à l'état de référence (l'état standard $P^\circ = 1bar$)

$$\frac{P_A}{x_A} = K_A = K_H$$

exosup.com page facebook

La solution étant idéale ⟶ $x_A = 1$, on se réfère pour A pur

$P_A = P°_A$ ⟶ $K_H = P°_A$ ⟹ d'où $P_A = K_H . x_A = P°_A x_A$: Loi de Raoult

$P°_A$: pression de vapeur du constituant A pur.

exosup.com

Propriétés colligatives

Les propriétés colligatives peuvent être employées pour la détermination de masses moléculaires du soluté et le comportement particulier de certaine substance en solution.

Exemples :

Les lois de Raoult expriment plusieurs relations qui sont relatives à :

- La tonométrie: l'abaissement de pression de vapeur ΔP_1
- L'ébulliométrie : Point d'ébullition $\Delta T_{éb}$
- L'osmométrie : Mesure de la pression osmotique pour une solution : $\Pi = CRT$
- La cryométrie : Point de congélation ΔT_{fus}

A/ Tonométrie :

Le soluté a une influence sur les propriétés du solvant.

✓ L'addition d'un soluté non volatil dans un solvant en diminue la pression de vapeur.

✓ La diminution de la pression de vapeur du solvant dépend de la fraction molaire de soluté en solution.

Remarque : Un composé est volatil lorsque sa pression de vapeur saturante est élevée c'est-à-dire sa température d'ébullition est basse.

➢ Tonométrie: mesure de la pression de vapeur pour une solution très diluée donc idéale.

La loi de la tonométrie s'énonce ainsi :

« **Pour une solution idéale, l'abaissement relatif de pression de vapeur du solvant est égal à la fraction molaire du soluté :** $\Delta P_1 / P°_1 = x_2$

Démonstration :

- On applique la Loi de Raoult pour solvant : $P_1 = x_1 \cdot P°_1$

Or $x_1 = 1 - x_2$ ⟹ $P_1 = P°_1 (1 - x_2)$

$P°_1 - P_1 = \Delta P_1 = P°_1 . x_2$

$\Delta P_1 / P°_1 = x_2 = n_2/(n_1+n_2)$

- Solution diluée $n_2 << n_1$

$$\Delta P_1 / P°_1 = n_2/n_1$$

Loi de tonométrie

B/ Ebulliométrie

- Cas où le soluté (2) a une pression de vapeur négligeable :

$$P = P_1 + P_2, \quad P_2 << P_1 \longrightarrow P = P_1$$

- Introduction d'un soluté non volatil dans un solvant volatil→ élévation de la Température d'ébullition T_E.
- L'élévation de la température d'ébullition est proportionnelle à la molalité $\mathcal{M}$ du soluté ($\mathcal{M}$: nombre de mole de soluté par1000g=1Kg de solvant)

On montre que : $\boxed{\Delta T_E = K_{Eb}.\ \mathcal{M}}$

K_{Eb} : constante ébulliométrique, elle ne dépend que du solvant

(**démonstration en TD**)

$$K_{Eb} = RT_E^{\,2} \times \frac{M_1}{\Delta H_{Eb}}$$, Unité : $K.g.mol^{-1}$

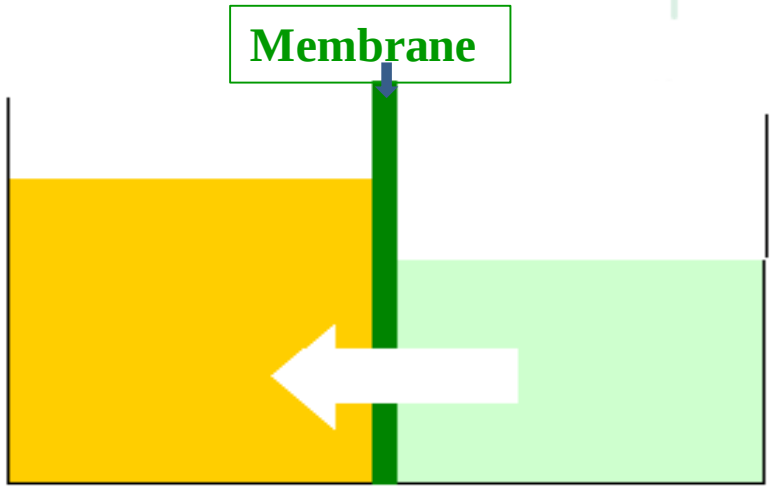
C/ Osmométrie

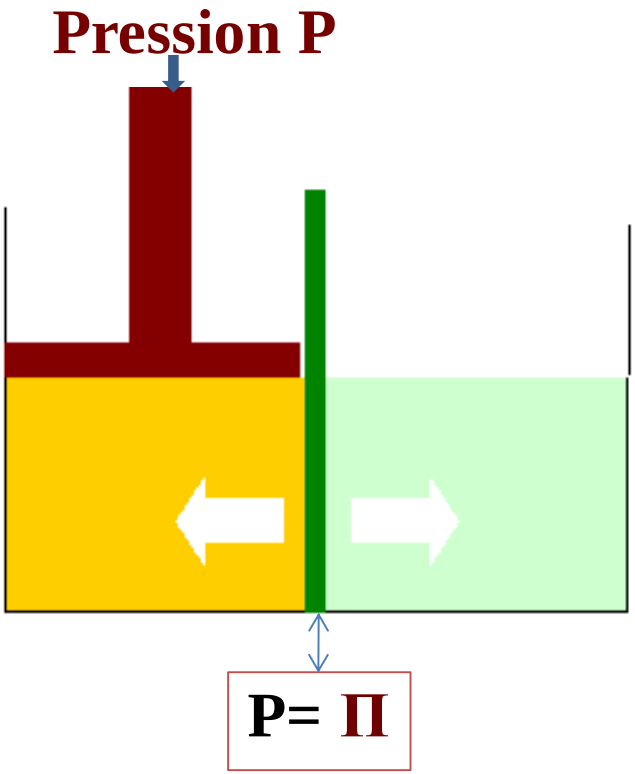
Définition : On appelle osmose le transfert de solvant (eau dans la plupart des cas) à travers une membrane semi-perméable sachant que les deux liquides n'ayant pas la même concentration.

Applications: traitement des eaux usées, dessalinisation l'eau de mer (osmose inverse), biologie, ...

- Considérons le système ci-dessous à deux compartiments séparés par une membrane sélective.
- Le phénomène d'osmose va se traduire par un flux d'eau dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée.

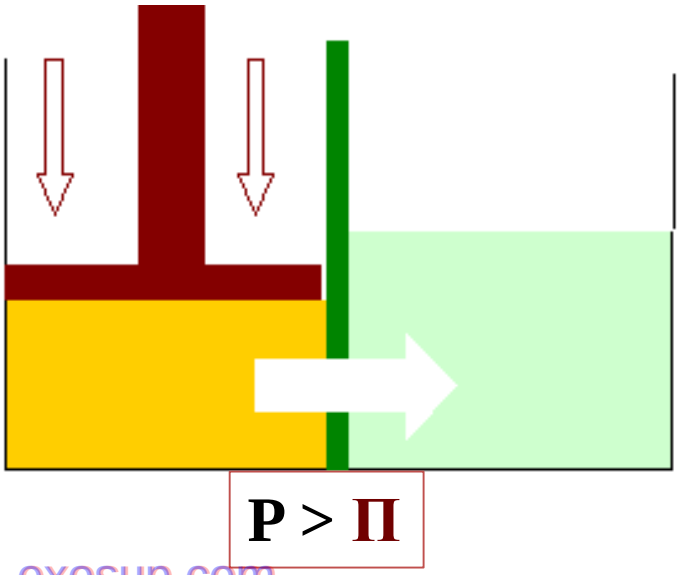
exosup.com





- Si l'on essaie d'empêcher ce flux d'eau en appliquant une pression sur la solution concentrée, la quantité d'eau transférée par osmose va diminuer.
- Cette pression d'équilibre est appelée pression osmotique **Π** :

Π = CRT où C: concentration,
R: constante de GP
(dém. TD)



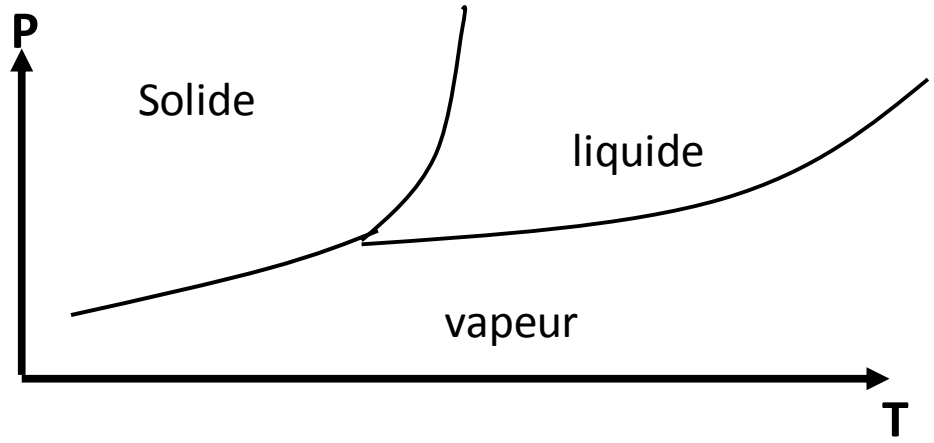
Une augmentation de la pression au delà de la pression osmotique va se traduire par un flux d'eau dirigé en sens inverse du flux osmotique, c'est à dire de la solution concentrée vers la solution diluée: c'est le phénomène d'osmose inverse.

exosup.com
page facebook

CHAPITRE VII

Transformations physiques des mélanges

La matière change d'état selon la pression et la température.



• Le diagramme de phases d'un mélange est une illustration empirique des conditions de température, de pression et de composition auxquelles les différentes phases (solide, liquide ou gazeuse) de ce mélange sont thermodynamiquement stables.

•Un diagramme de phases se caractérise par : le nombre de phases φ, le nombre de constituants indépendants ou le nombre de composants *C* dans chaque phase qui contient un nombre d'espèces bien définies diminué du nombre de relations chimiques qui les relient et le nombre de facteurs qu'il faut préciser pour que l'équilibre soit défini qui est le degré de liberté ou variance $V = C + 2 - \varphi$

Diagrammes de phase des mélanges binaires pour un équilibre liquide-vapeur

Les gaz sont toujours miscibles, mais la miscibilité des liquides peut être totale, partielle ou nulle.

I/ Miscibilité totale des liquides

•***Les diagrammes de phase*** sont soit isothermes, soit isobares.

Il existe deux types de diagrammes de phases : sans azéotrope et avec azéotrope

I-1/ Diagramme sans azéotrope :

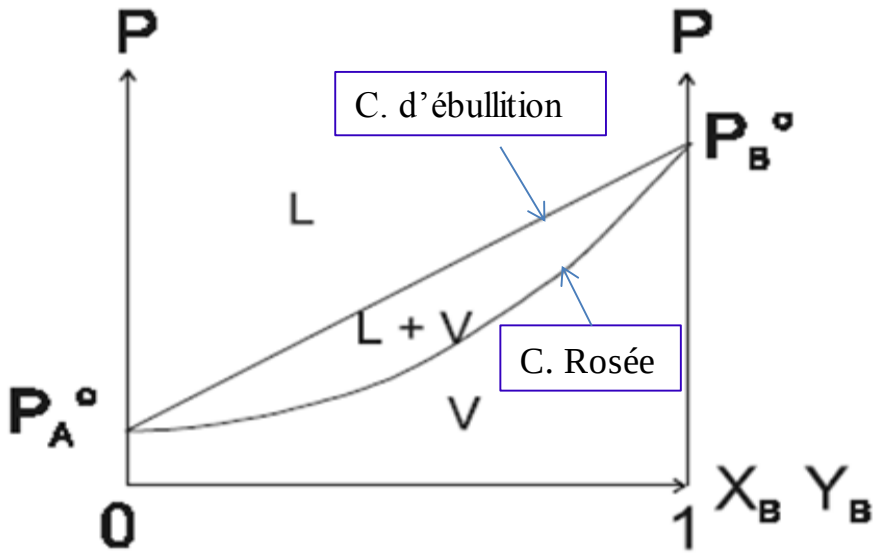


DIAGRAMME ISOTHERME

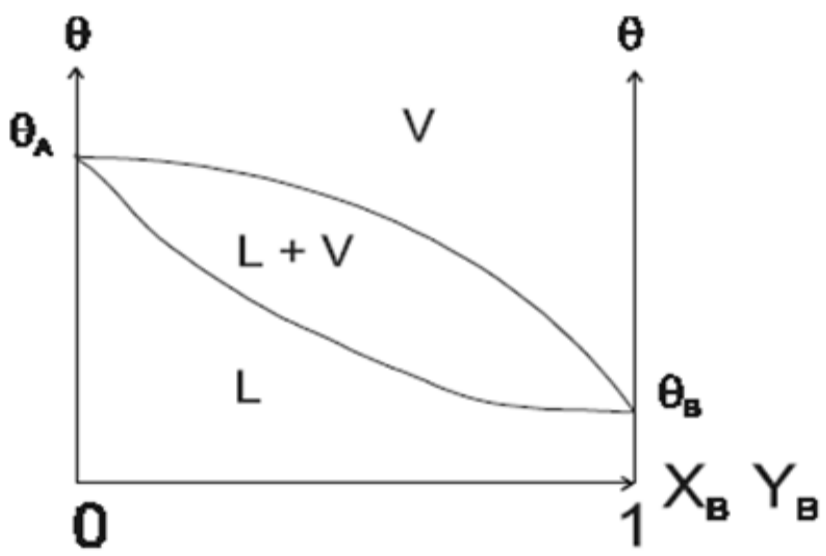


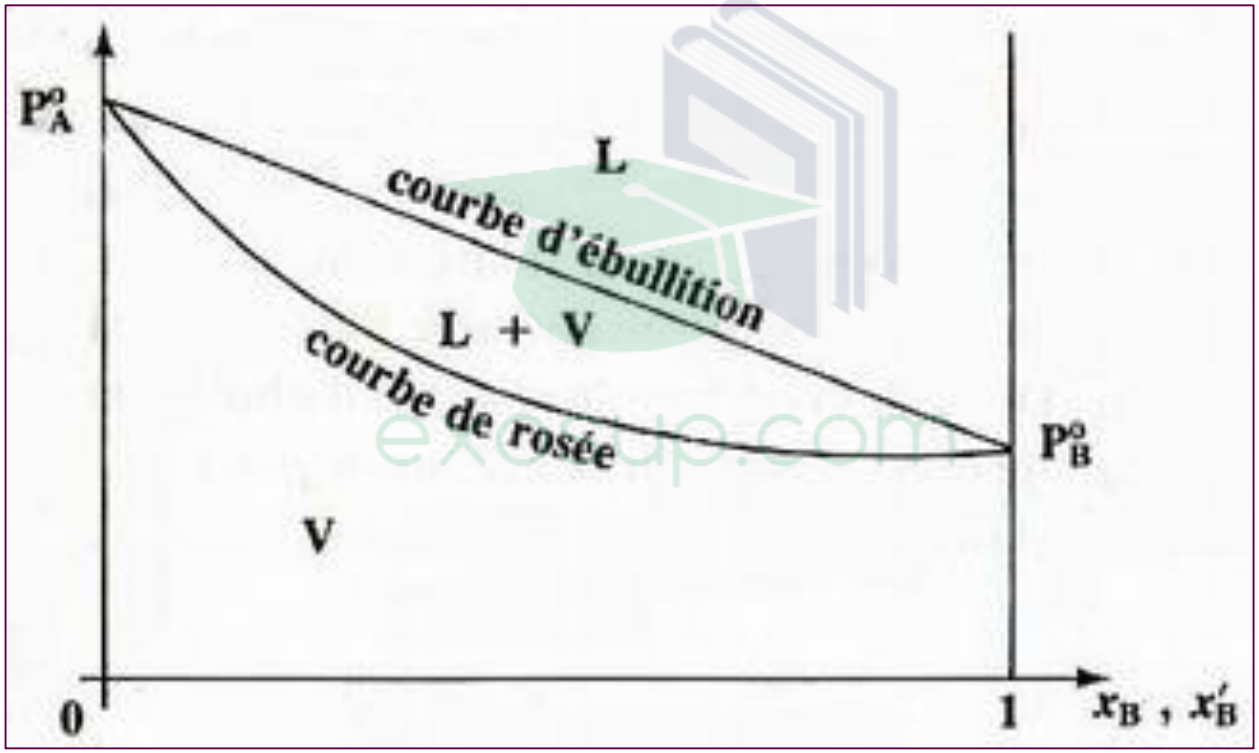
DIAGRAMME ISOBARE

exosup.com page facebook

I.1.1/ **Diagramme isotherme** :

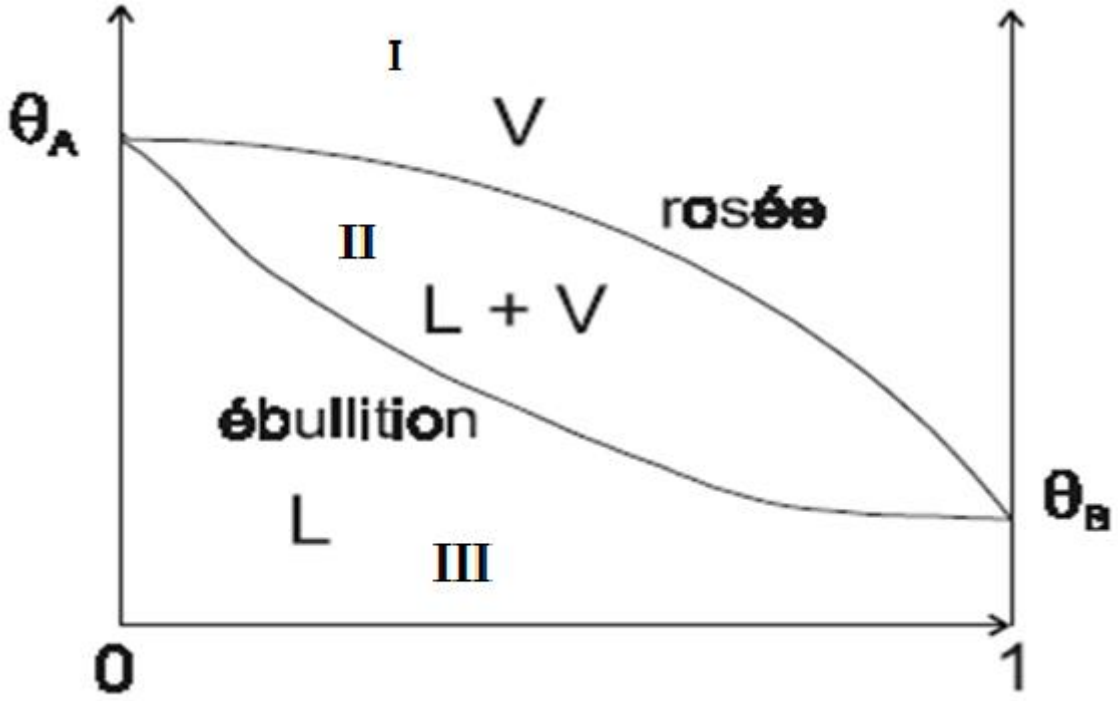
Les relations ci-dessous permettent de tracer le diagramme isotherme :

$$P = P_A^\circ + x_B.(P_B^\circ - P_A^\circ) \text{ et } P = \frac{P_A^\circ.P_B^\circ}{P_B^\circ - y_B.(P_B^\circ - P_A^\circ)}$$



*On obtient le tracé d'une droite et d'un arc d'hyperbole séparant 3 zones différentes .

I.1.2/ **Diagramme isobare** :



- **trois domaines** :

I : Existence de la phase vapeur;

II : Présence des phases liquide et vapeur ;

III : Existence de la phase liquide;

- **une courbe supérieure appelée courbe de rosée** : le moment où apparait la première goutte du liquide (points de condensation commençante).
- **une courbe inférieure appelée courbe d'ébullition** : le moment où apparait la première bulle de vapeur (points d'ébullition commençante).

exosup.com page facebook

II/ **Variance dans les différents domaines** :

$v = c+p-\varphi = 2+1-\varphi \Longrightarrow v = 3 - \varphi$

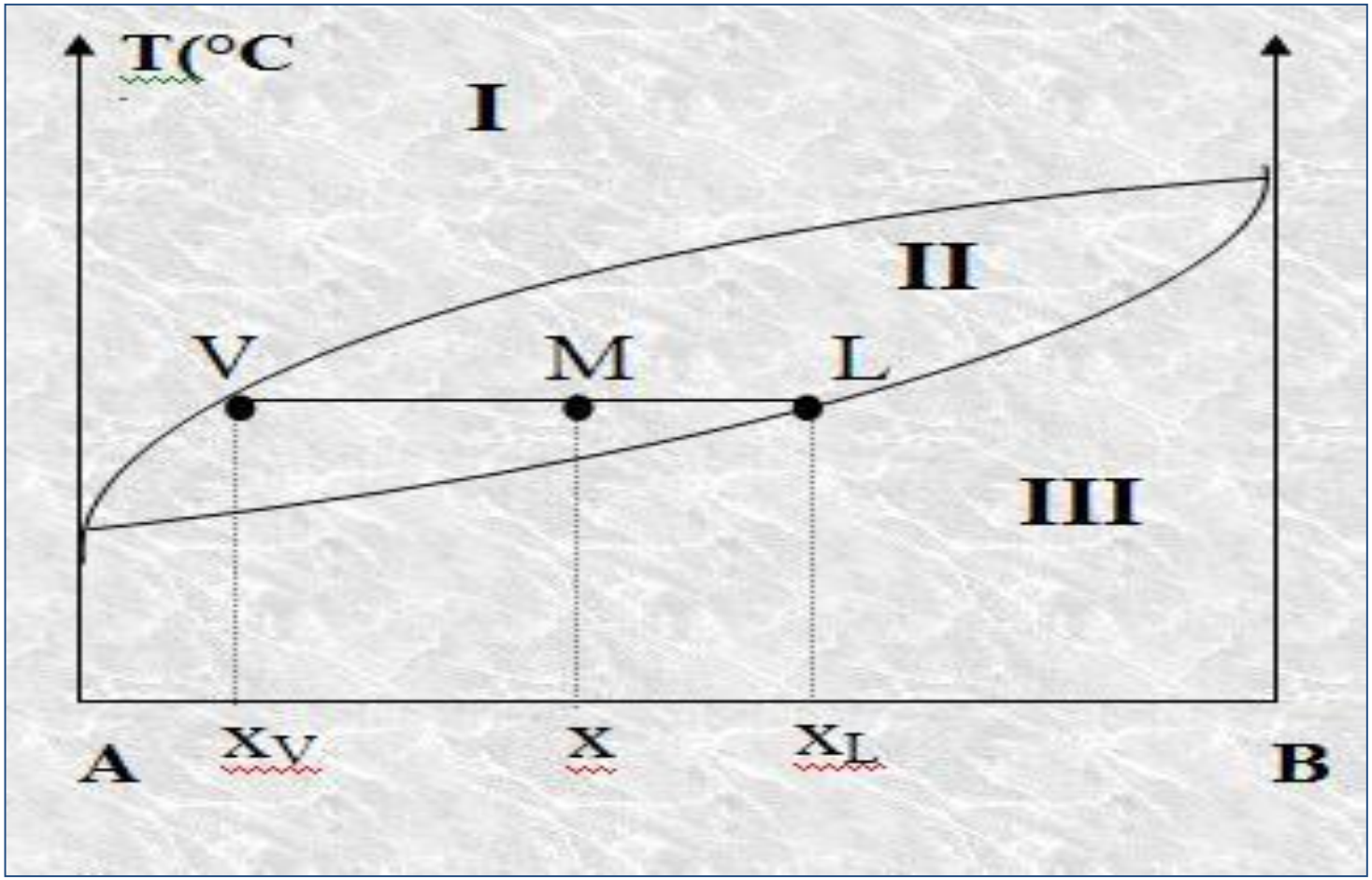
✓Dans les domaines I et III, v=2 le système est bivariant :

✓Dans le domaine II, il est monovariant (v=1), dans ce cas la température et la composition sont donc liées.

✓ Les compositions dans ce domaine II sont déterminées à l'aide de la règle de l'horizontale (règle des moments).

II.1/ Règle des moments

Elle permet de calculer la quantité de matière de chacune des phases existantes dans un domaine biphasé (M).



Pour un point M compris entre V et L, la quantité de vapeur est liée à celle du liquide par la relation (1), si les compositions sont molaires; par la relation :

$$\frac{n_L}{n_V} = \frac{x_M - x_V}{x_L - x_M} \Rightarrow \frac{n_L}{n_V} = \frac{\overline{MV}}{\overline{LM}}$$

(1) $n_v.\overline{MV} = n_L.\overline{ML}$ (composition molaire)

*si les compositions sont massiques :

(2) $m_v.\overline{MV} = m_L.\overline{ML}$

Démonstration:

Si $\mathbf{n = n_v + n_L}$, est le nombre de moles total au point M, la fraction molaire x_M de B est égale à :

$$x_M = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_B}{n_l + n_v} = \frac{n_{B(v)} + n_{B(l)}}{n}$$

* au point V, il n'y a que la phase vapeur, on peut alors écrire :

$$x_v = \frac{n_{B(v)}}{n_v}$$

où $n_{B(v)}$ est le nombre de moles de B dans la vapeur.

*au point L, on ne trouve que la phase liquide, on écrit alors :

$$x_L = \frac{n_{B(L)}}{n_L}$$

où $n_{B(l)}$ est le nombre de moles de B dans le liquide

d'où :

$$x_V . n_v + x_L . n_L = n_{B(v)} + n_{B(L)} = n.x_M$$

donc $x_V . n_v + x_L . n_L = n_L.x_M + n_v.x_M$

ou $(x_V - x_M) . n_V = (x_M - x_L) . n_L$

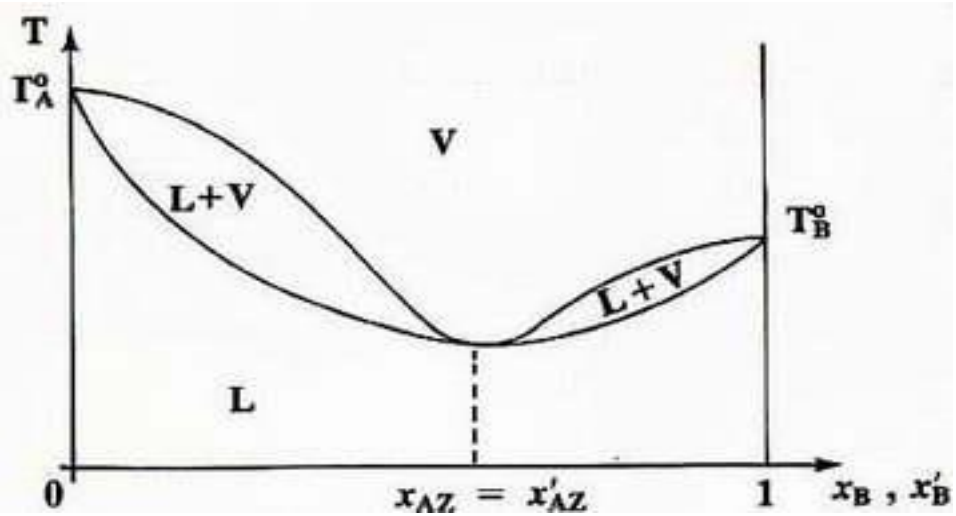
Or $(x_V - x_M) = \overline{MV}$ **et** $(x_M - x_L) = \overline{ML}$, d'où

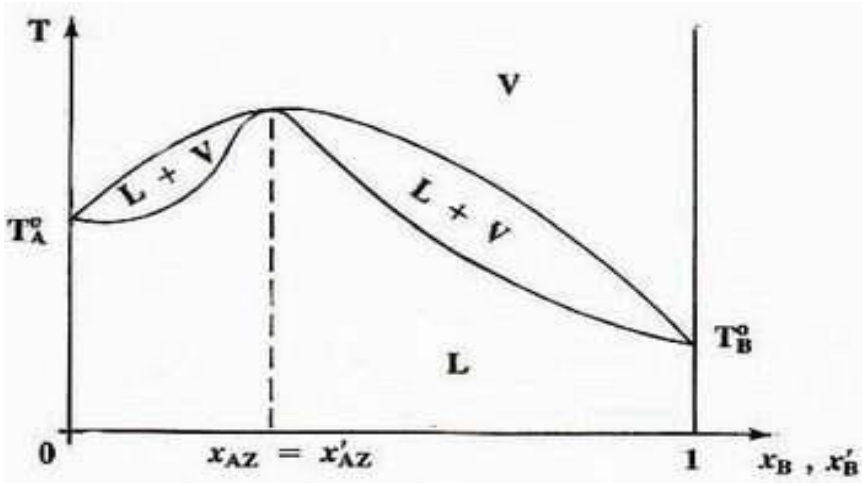
$$n_V.\overline{MV} = n_L.\overline{ML}$$

exosup.com page facebook

II.2/Diagramme du mélange binaire homogène non idéal avec azéotrope :

Dans un mélange réel (non idéal), les interactions entre les diverses molécules ne sont plus considérées comme égales et les diagrammes pourront alors se présenter sous deux formes : mélange à azéotrope à point d'ébullition minimum et point d'ébullition maximum.





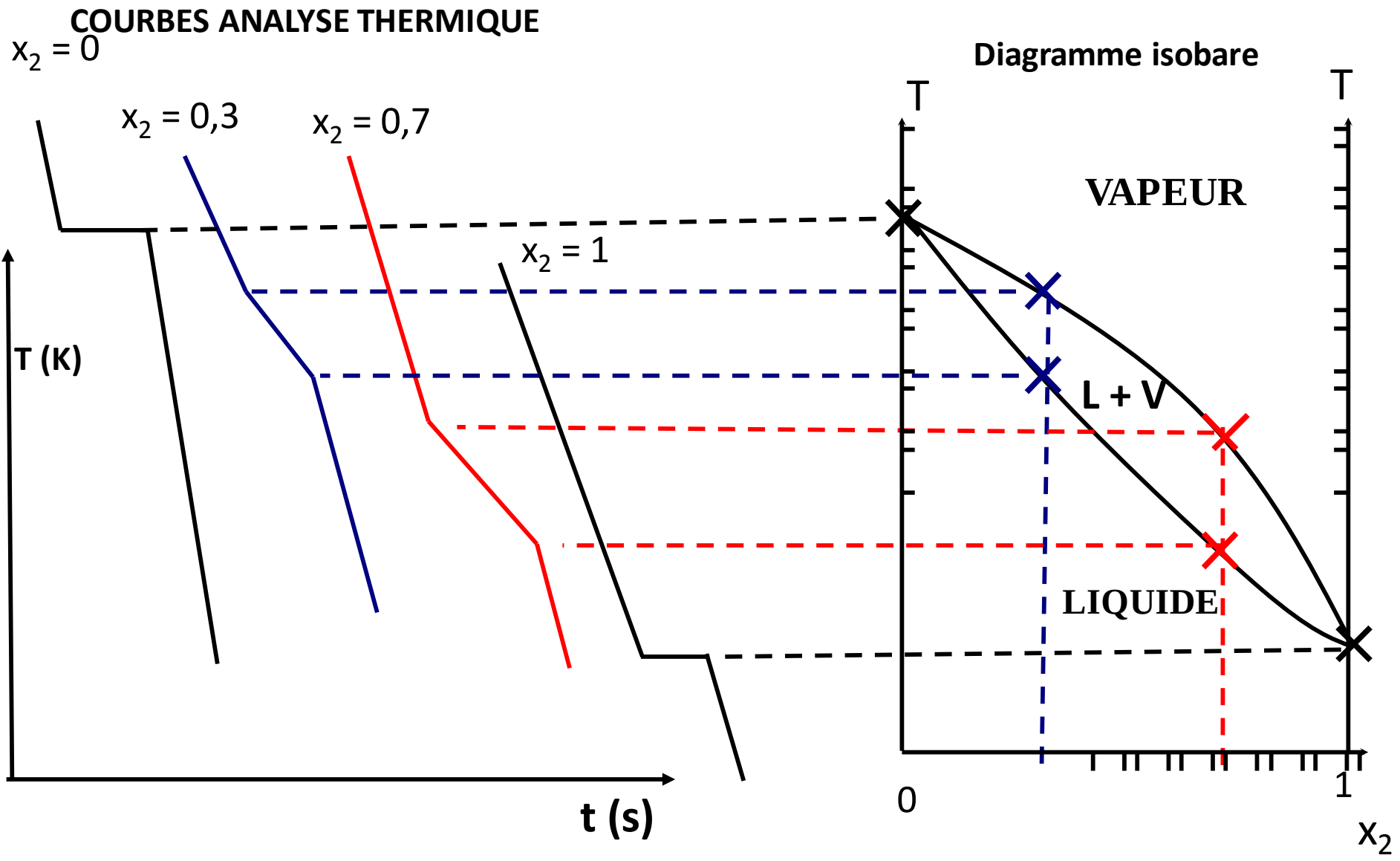
Si les interactions entre les molécules A et B sont plus faibles que les interactions entre molécules du même type (A-A et B-B), les liquides purs passent plus difficilement de l'état liquide à l'état gazeux que leur mélange (quelque soit sa composition), puisque la vaporisation passe par la rupture des interactions moléculaires.
En effet, si les interactions A-A ou B-B sont fortes, il sera difficile de les 'briser' pour faire passer le composé A à l'état de vapeur

III/ Courbes d'analyse thermique :

- Ces courbes donnent les points d'ébullition pour chaque composition

- Les pentes des courbes en fonction du temps sont différentes car les chaleurs molaires des mélanges dépendent à la fois de la composition et de la nature des phases.

Exemple d'un cas d'un mélange liquide réel avec liquides miscibles



exosup.com page facebook

IV/ Application à la distillation

objectif :

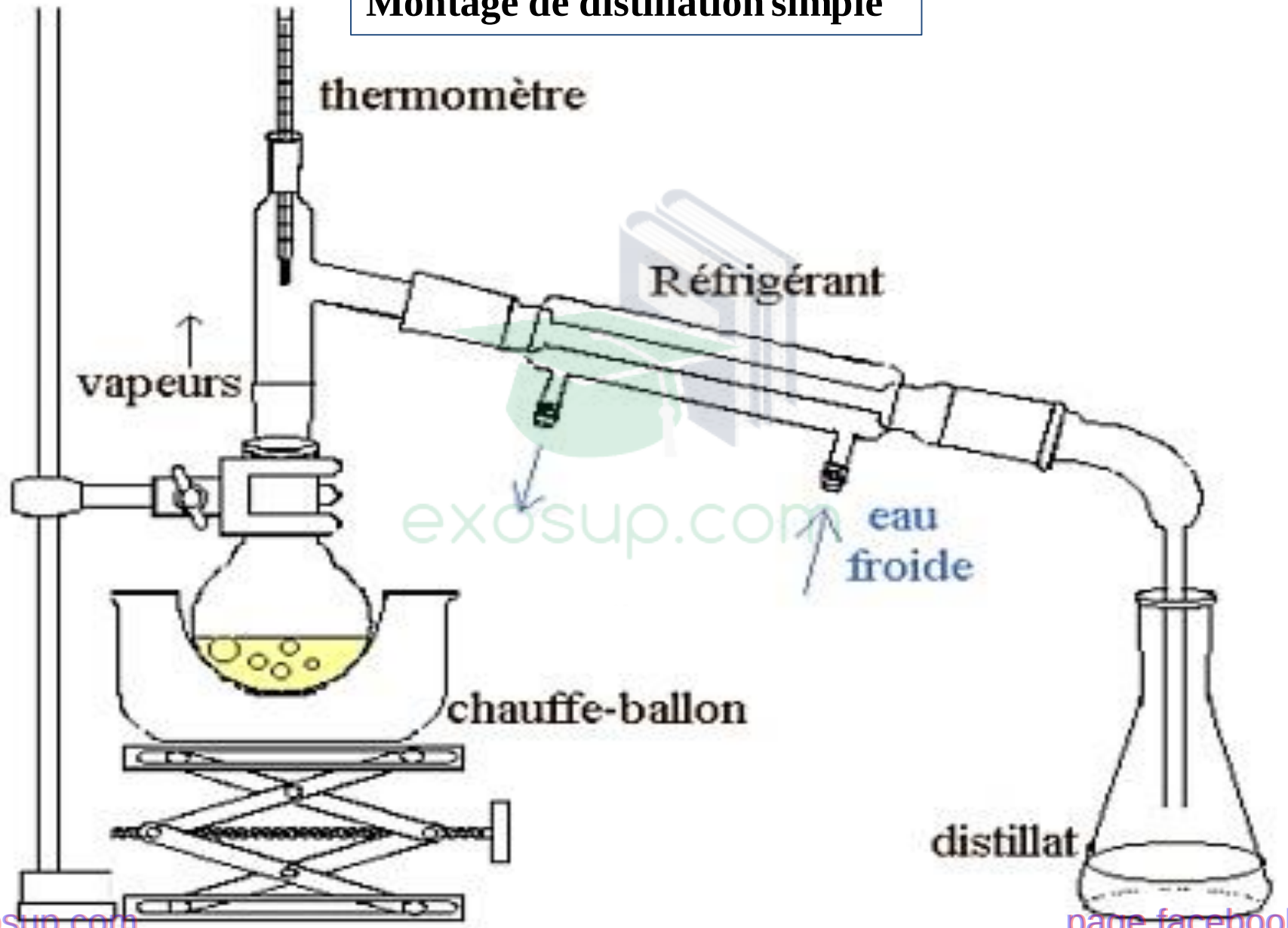
Obtenir un liquide enrichi en composé le plus volatil (point d'ébullition le plus bas) à pression constante.

Définition :

La **distillation** est un procédé de séparation de substances, mélangées sous forme liquide. Elle consiste à porter le mélange à ébullition et à recueillir une fraction légère appelée distillat (par condensation de vapeur par refroidissement), et une fraction lourde appelée résidu.

Distillation simple

Montage de distillation simple

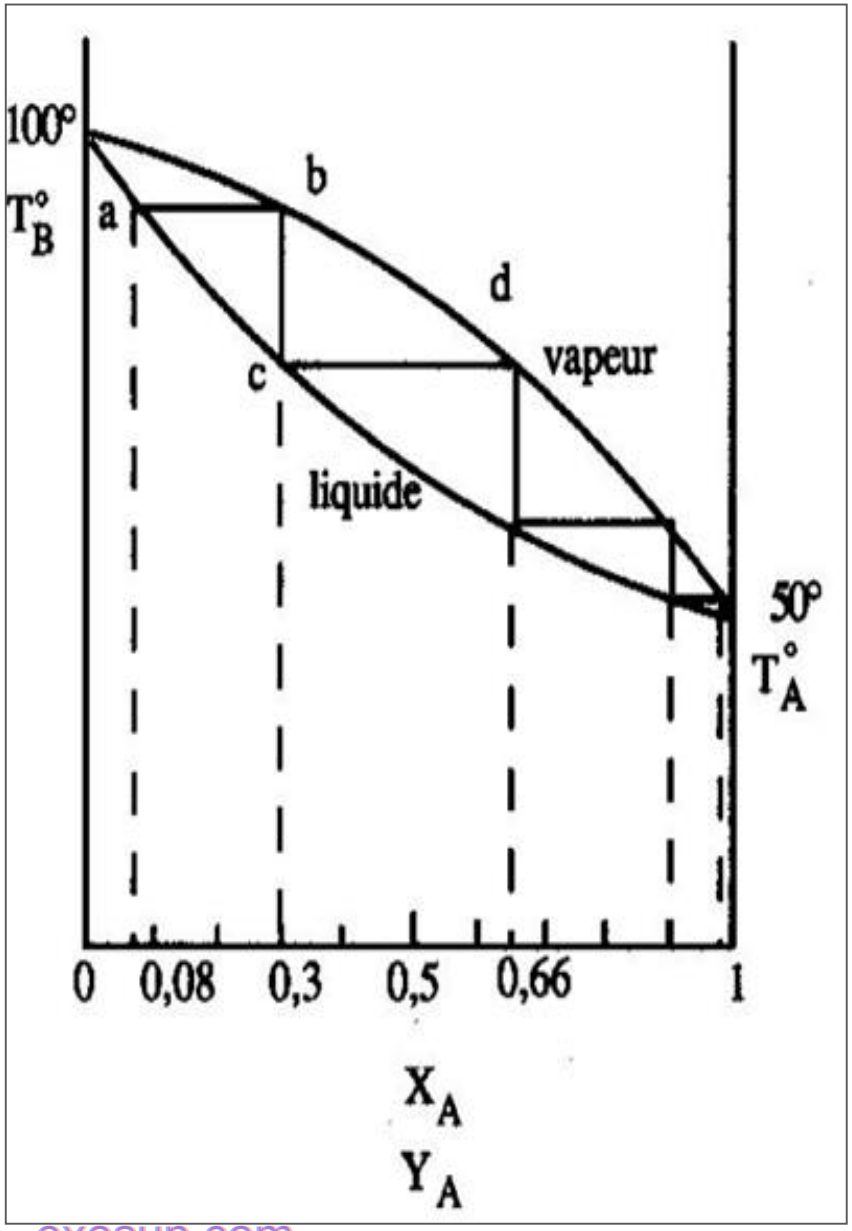


exosup.com
exosup.com page facebook

Distillation fractionnée :

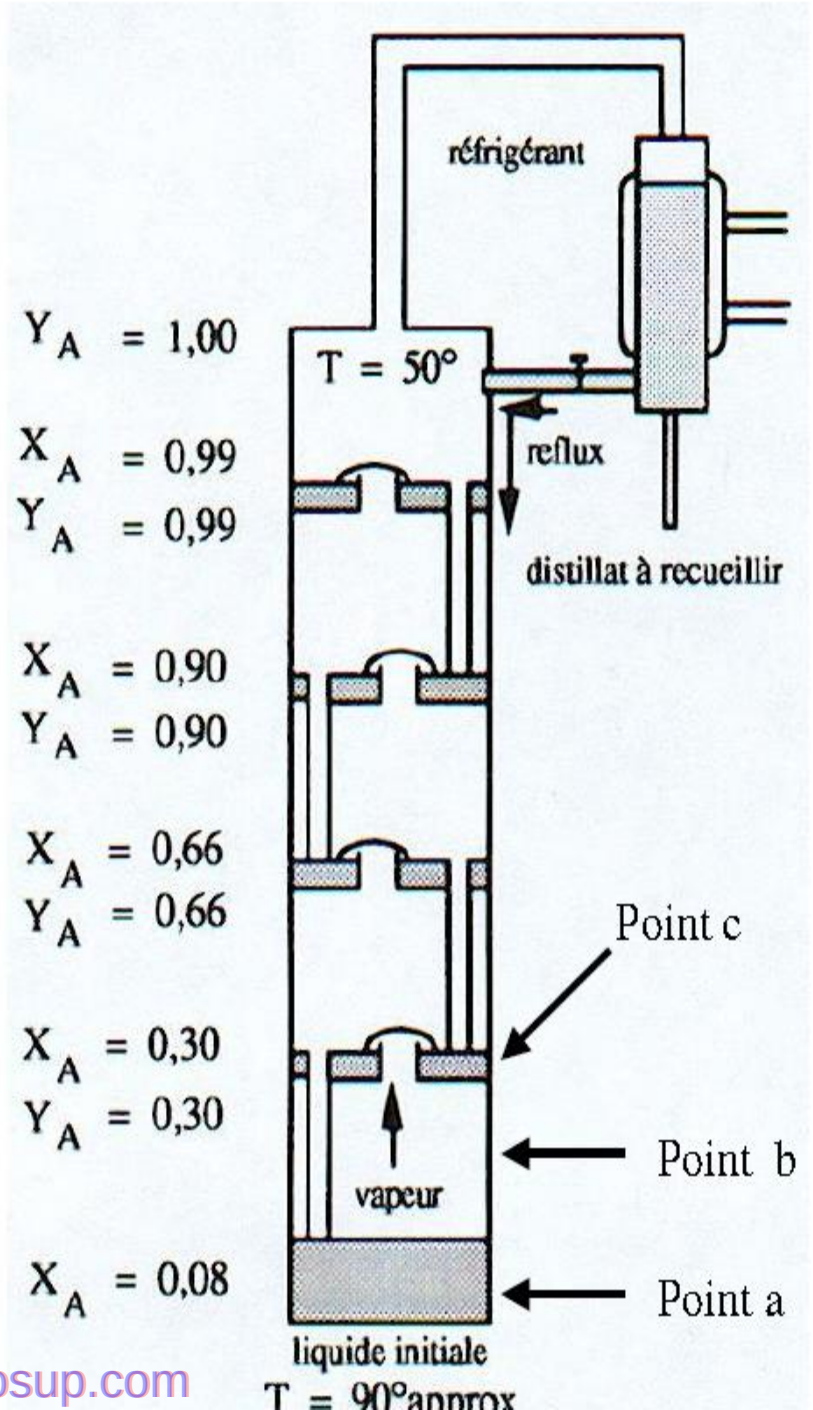
La **distillation fractionnée** est un procédé de séparation par fractionnement. Son but est de séparer les différents constituants d'un mélange de liquides miscibles, possédant des températures d'ébullition différentes. Elle consiste en plusieurs étapes de raffinements successifs. Il est également possible d'introduire une partie du distillat en tête de colonne (dans le cas d'une distillation continue) afin d'améliorer la pureté de la phase vapeur.

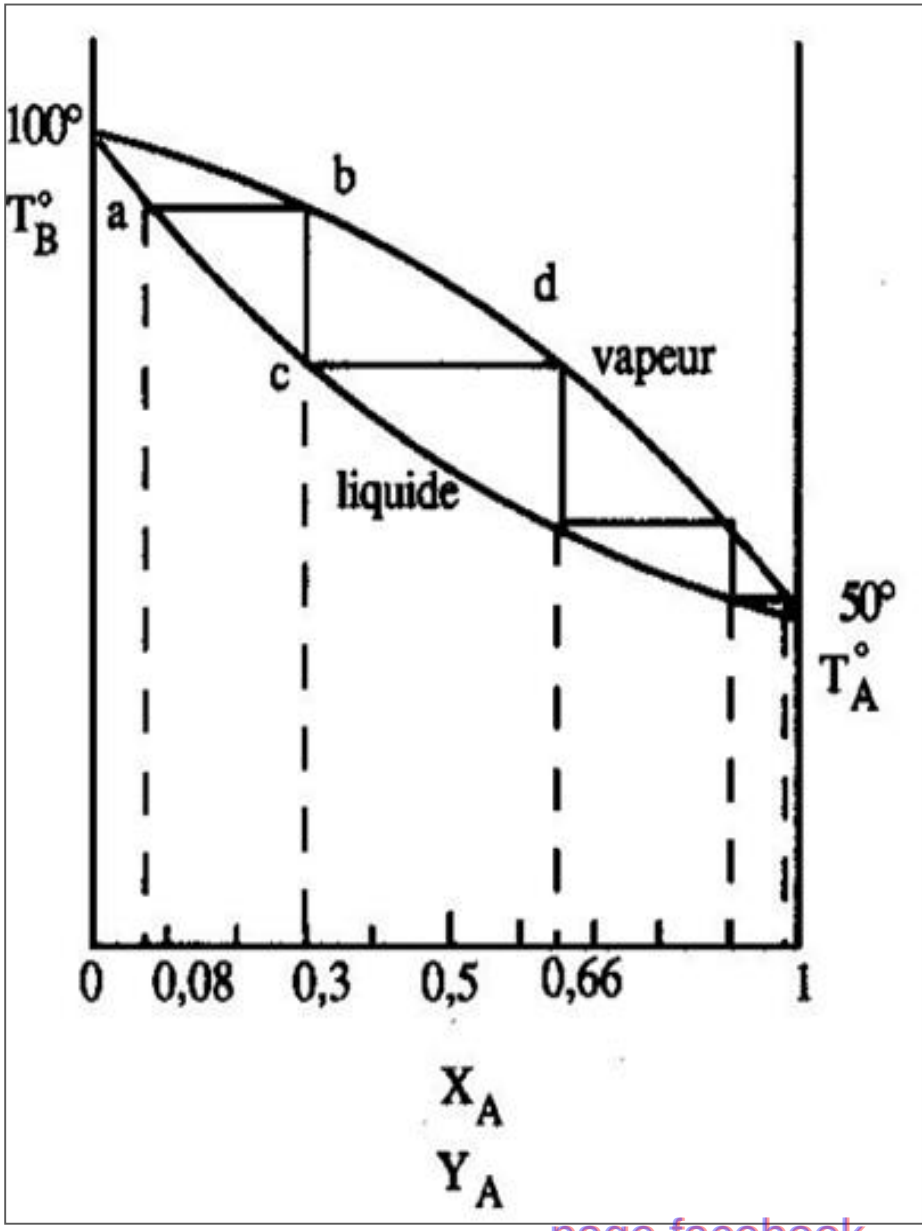
Courbe de distillation fractionnée



Le liquide A est plus volatil que le liquide B. On distille une solution qui contient initialement 0,08 de A et 0,92 de B. Sur la courbe on lit la $T_{ébul}$ 90°C (point a).. La vapeur au-dessus contient 0,3 de A et 0,7 de B (point b). La vapeur est alors plus riche en A. Cette vapeur se condense en liquide, sa concentration est alors de 0,3 en A et 0,7 en B.

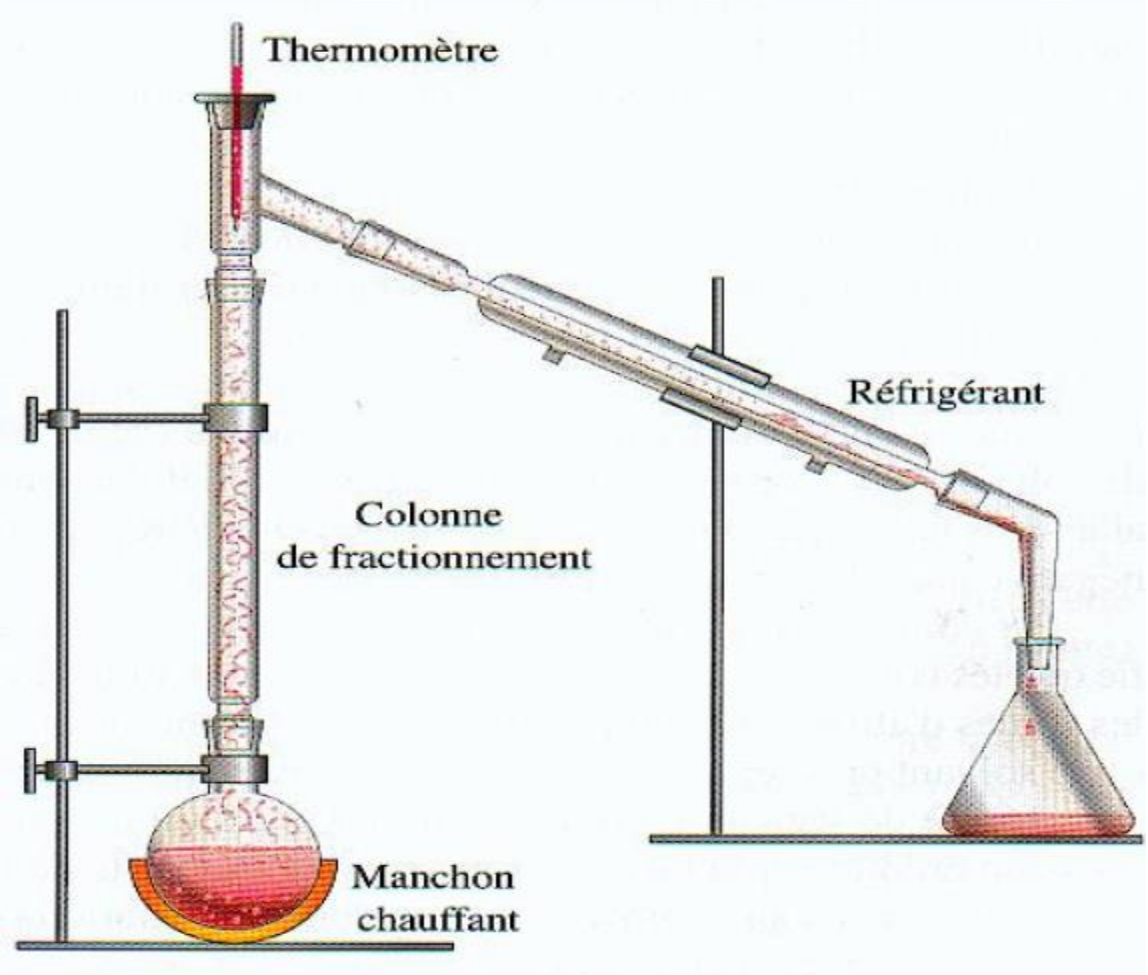
exosup.com page facebook





exosup.com
page facebook

Appareillage de laboratoire pour effectuer une distillation fractionnée.



exosup.com page facebook

On a donc un gradient de température , dirigé vers le haut. En poursuivant la distillation, le liquide s'appauvrit plus rapidement en A qu'en B. Ainsi, en haut de la colonne, la température augmente jusqu'à atteindre T_B (température de B pur).

V/ La rectification d'une solution

Définition : La rectification est une technique qui met en œuvre de manière simultanée plusieurs distillations simples.

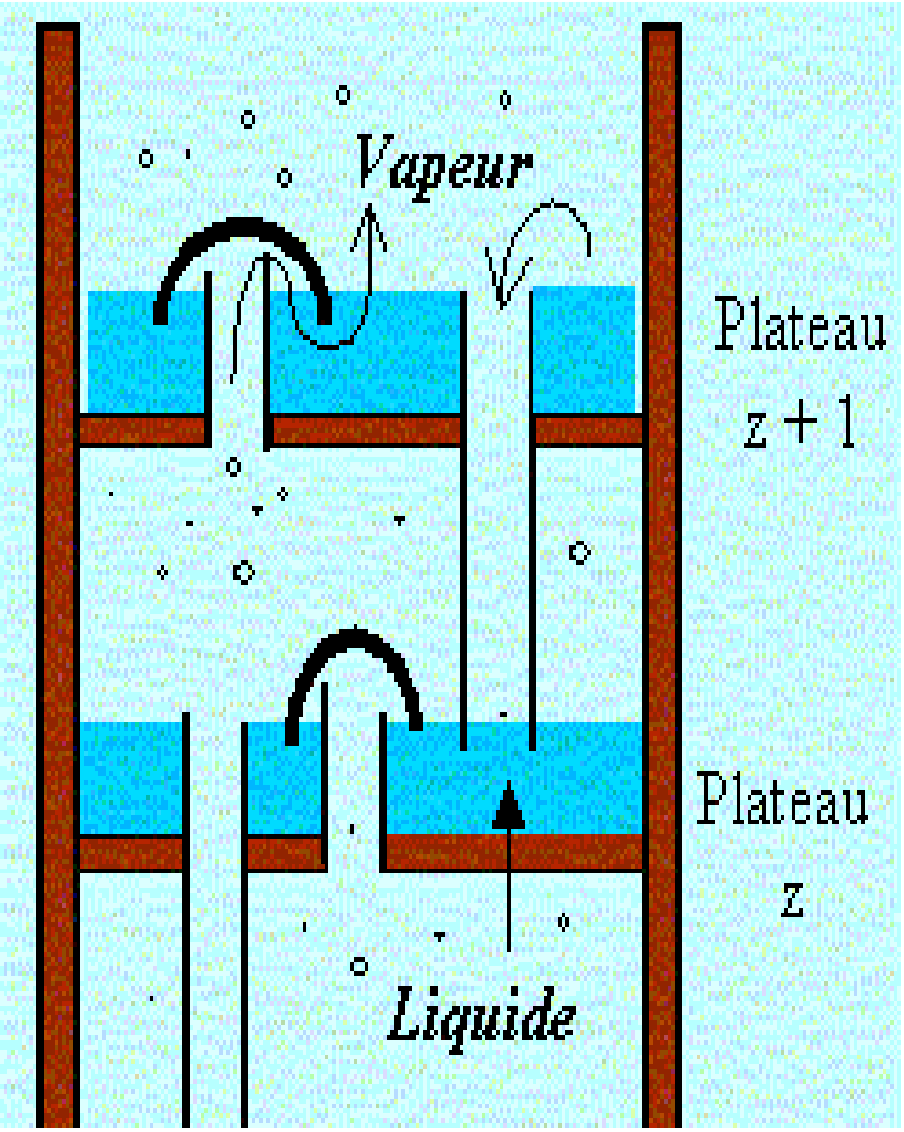
✓ La vapeur de composition y_B précédemment produite est refroidie et recondensée et elle est ensuite soumise à une distillation pour produire une goutte de vapeur encore plus riche en A.

Ce processus se réalise sur ce qu'on appelle une colonne à plateaux.

Supposons que sur le plateau z de cette colonne, on dispose d'une solution de composition x_B. Cette solution portée à ébullition, produit une vapeur de composition y_B.

exosup.com page facebook

Celle-ci se refroidit et se condense sur le plateau (z + 1) en donnant un liquide de composition x'_B égale à y_B, et ainsi de suite.



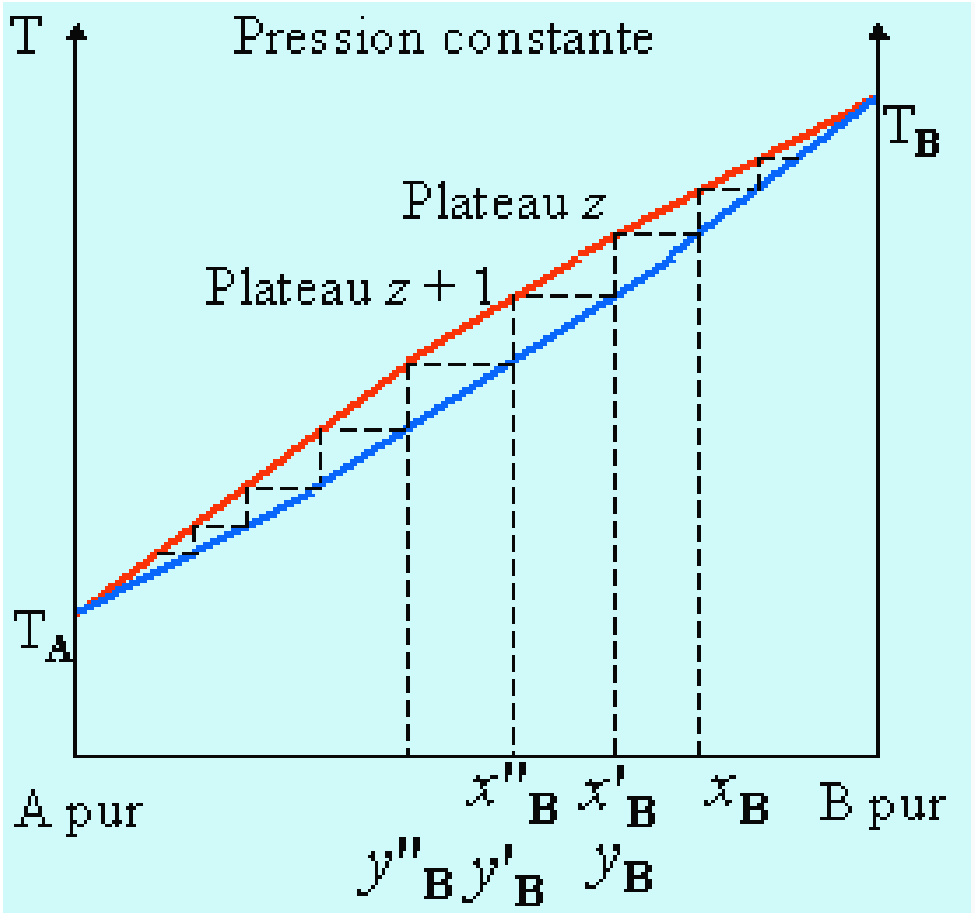


Diagramme isobare de fonctionnement d'une colonne de rectification.

Le liquide de composition x_B sur le plateau z engendre un liquide de composition x'_B sur le plateau $(z + 1)$, sur le plateau $(z + 2)$ et ainsi de suite.

Remarque :

- Si dans la colonne on monte successivement du plateau z vers $(z + 1)$, puis vers $(z + 2)$, le point représentatif de chacun de ces plateaux va en descendant sur le diagramme isobare.
- Il en est de même de la température : en montant dans la colonne, la température d'équilibre baisse.

Exemple : Dans l'industrie pétrolière, les colonnes à distiller peuvent compter plusieurs centaines de plateaux et mesurer plus de 100 m de hauteur.

Le chemin inverse est aussi disponible de telle sorte qu'en descendant dans la colonne vers les plateaux $z-1$, puis $z-2$, … la température augmente, on obtient éventuellement le produit B pur dans le dernier plateau inférieur (en bas de colonne) à sa température d'ébullition T_B et le produit A pur à sa température d'ébullition T_A en haut de la colonne.

